

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-123184

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C10K 1/20

C10K 1/26

(21)Application number : 11-308592

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 29.10.1999

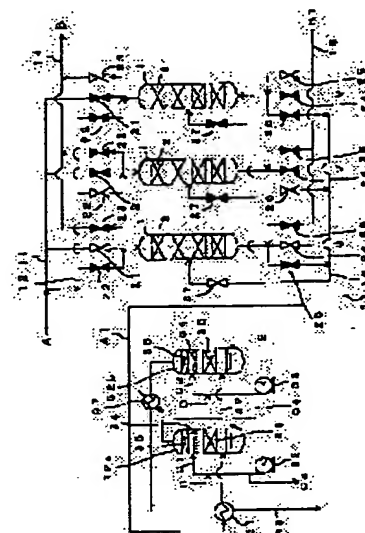
(72)Inventor : SUZAKI MAKOTO
KAKIUCHI YOSHIKI
NAGAYASU TATSUTO
OKINO SUSUMU
HONJO SHINTARO

(54) METHOD FOR GAS PURIFICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for gas purification for the produced gas in gasification, excellent in heat economy and capable of easily removing chlorine compounds and nitrogen compounds together with sulfur compounds in the gas.

SOLUTION: This method comprises a dry type absorption process wherein sulfur compounds in a produced gas A are absorbed and removed in a absorption column 1 and a washing process wherein the produced gas A1 from the absorption process is introduced in washing columns 32a and 32b and brought into contact with washing liquids C1 and C2 by gas-liquid contact so that at least chlorine compounds and nitrogen compounds are absorbed and removed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-123184

(P2001-123184A)

(43) 公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51) Int.Cl.

C 1 0 K 1/20
1/26

識別記号

F I

C 1 0 K 1/20
1/26

テ-71-ト*(参考)

4 H 0 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-308592

(22) 出願日 平成11年10月29日(1999. 10. 29)

(71) 出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 洲崎 誠

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工株式会社内

(72) 発明者 垣内 良商

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工株式会社内

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

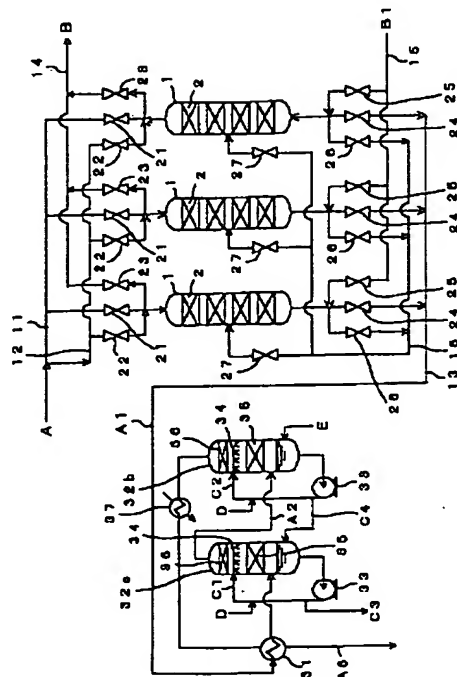
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス精製方法

(57) 【要約】

【課題】 ガス化による生成ガスの熱経済的に有利な精製方法であって、ガス中の硫黄化合物の除去とともに、塩素化合物や窒素化合物の除去処理が容易に可能なガス精製方法を提供する。

【解決手段】 生成ガスA中に含まれる硫黄化合物を吸収剤2が装填された吸収塔1において吸収除去する乾式の吸収工程と、この吸収工程後の生成ガスA1を洗浄塔32a、32bに導入し洗浄液C1、C2に気液接触させて、生成ガスA1中に含まれる少なくとも塩素化合物及び窒素化合物を吸収除去する洗浄工程とよりなる構成とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素含有燃料のガス化によって得られる生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収剤で吸収除去する乾式の吸収工程と、

前記生成ガスを洗浄液に気液接触させて、前記生成ガス中に含まれる少なくとも塩素化合物又は／及び窒素化合物を吸収除去する洗浄工程とを有することを特徴とするガス精製方法。

【請求項 2】 前記洗浄工程を前記吸収工程の後に行うことを特徴とする請求項 1 記載のガス精製方法。

【請求項 3】 前記洗浄工程は、前記生成ガスが順次導入される二つの洗浄塔において 2 段階に行い、一方の洗浄塔における洗浄液の pH を塩素化合物の吸収に好ましい値に維持するとともに、他方の洗浄塔における洗浄液の pH を窒素化合物の吸収に好ましい値に維持することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガス精製方法。

【請求項 4】 前記洗浄工程は、前記生成ガスが順次導入される第 1 洗浄塔と第 2 洗浄塔において 2 段階に行い、前記第 1 洗浄塔から導出されたガスの温度が前記第 2 洗浄塔において低下するように各洗浄塔の運転温度を設定することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のガス精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石炭ガス化プロセス等における生成ガスの精製方法に係わり、特に、ガス中の硫黄化合物の除去とともに、塩素化合物や窒素化合物、さらにはヒューム状物質（サブミクロン粒子）の除去処理が容易に可能なガス精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇、価格の高騰から、燃料（又は原料）の多様化が叫ばれ、石炭や重質油（タールサンド油、オイルシエール油、大慶重油、マヤ原油、或いは減圧残油など）の利用技術開発が進められており、その一つとして、石炭や重質油をガス化して発電や燃料及び合成原料とする技術が注目されている。しかし、このガス化による生成ガスには、数 10～数 1000 ppm の硫黄化合物（主に硫化水素）が含まれ、これは公害防止のため、或いは後流機器（例えばガスタービン等）の腐食防止等のため、除去する必要がある。この除去方法としては、例えば特開平 1-254226 号公報に示された乾式のガス精製方法と、例えば特開平 6-293888 号公報に示された湿式のガス精製方法とが従来知られている。

【0003】このうち、湿式のガス精製方法は、例えばアミンを吸収剤として含有する吸収液（アミン吸収液）に生成ガスを接触させて、アミン吸収液中に硫黄化合物（主に硫化水素）を吸収するものであるが、アミン吸収液を加熱して再生するために比較的多量の熱エネルギーを必要とする。これに対して、乾式のガス精製方法は、F

e 等の金属酸化物を吸収剤として使用し、ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収剤で硫化物として吸収除去し、吸収能の低下した吸収剤を酸素含有ガスで焙焼して吸収剤を再生するもので、熱経済的に有利となる。なぜなら、吸収剤を再生させるための焙焼反応には、外部から熱エネルギーを加える必要がほとんどないからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来のガス精製方法（少なくとも乾式のガス精製方法）では、生成ガスに含まれる塩素化合物（HCl）や窒素化合物（NH₃）、さらにはヒューム状物質（サブミクロン粒子）等の有害物については特に考慮されておらず、改善が望まれていた。すなわち、一般に石炭ガス化プロセス等の生成ガスには、例えば 100～1500 ppm 程度の NH₃ と、例えば 100 ppm 程度の HCl が含有され、また生成ガスから熱回収する熱交換器等では塩化エンモニウム等よりなるヒューム状物質が発生しガス中に含有されるので、さらなるクリーン化のためにはこれらを除く必要がある。

【0005】なお、このうち塩素化合物である HCl は、強酸であってステンレス材に対しても腐食性があり、設備材料を保護する観点からなるべく前流側で除去する必要があるとともに、生成ガスがガスタービン等で燃焼してなる排煙中に含有されるかたちで大気中に排出される塩素化合物の量を低減するためにも除去する必要がある。また、窒素化合物であるアンモニアは、前述の吸収剤を用いた吸収処理ではほとんど除去されず、ガスタービン等で燃焼して有害な窒素酸化物となり、ガスタービン等の後流側に一般的に設けられる脱硝装置の負荷を増大させるので問題であった。

【0006】またヒューム状物質は、やはり前述の吸収剤では除去が不可能であり、ガス精製装置をヒューム状で通過するとガスタービンの材料腐食トラブルを引き起こしたり、燃焼によって熱分解して有害物（窒素化合物や塩素化合物等）として大気中に排出されるため、やはりなるべく前流側で除去する必要がある。そこで本発明は、熱経済的に有利なガス精製方法であって、ガス中の硫黄化合物の除去とともに、塩素化合物や窒素化合物、さらにはヒューム状物質の除去処理が容易に可能なガス精製方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項 1 記載のガス精製方法は、炭素含有燃料のガス化によって得られる生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収剤で吸収除去する乾式の吸収工程と、前記生成ガスを洗浄液に気液接触させて、前記生成ガス中に含まれる少なくとも塩素化合物又は／及び窒素化合物を吸収除去する洗浄工程とを有することを特徴とする。さらに、請求項 2 記載のガス精製方法は、前記洗浄工程を前記吸収工程の後に行うことを特徴とする。

【0008】また、請求項3記載のガス精製方法は、前記洗浄工程を、前記生成ガスが順次導入される二つの洗浄塔において2段階に行い、一方の洗浄塔における洗浄液のpHを塩素化合物の吸収に好ましい値に維持するとともに、他方の洗浄塔における洗浄液のpHを窒素化合物の吸収に好ましい値に維持することを特徴とする。また、請求項4記載のガス精製方法は、前記洗浄工程を、前記生成ガスが順次導入される第1洗浄塔と第2洗浄塔において2段階に行い、前記第1洗浄塔から導出されたガスの温度が前記第2洗浄塔において低下するように各洗浄塔の運転温度を設定することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

(第1形態例) まず、第1形態例について説明する。図1は第1形態例のガス精製方法を実施するガス精製装置の精製部の構成を示す図であり、図2は同装置の石膏回収部の構成を示す図である。まず、精製部の構成について説明する。図1に示すように、本形態例の精製部は、固定床式の吸収塔1を三つ有している。各吸収塔内部には、Fe、Zn、Mo、Mn、Cu、W等の金属酸化物からなるハニカム状の吸収剤2が装填され、後述の吸収工程、再生工程及び還元工程が順次実施される。なお、図1では、左側の吸収塔1において吸収工程が、中央の吸収塔1において還元工程が、右側の吸収塔1において再生工程が行われている状態を示している。

【0010】この精製部には、ガス配管ラインとして、精製しようとする生成ガスAを後述の吸収工程のために導入する第1ガス導入ライン11と、生成ガスAを後述の還元工程のために導入する第2ガス導入ライン12と、硫黄分除去後の生成ガスA1を導出するガス導出ライン13と、後述の再生工程において吸収塔1から排出されるガスB（以下、再生ガスBという。）を導出するための再生ガス導出ライン14と、後述の再生工程において吸収塔1に供給されるガスB1（以下、再生循環ガスB1という。）を導入するための再生循環ガス導入ライン15と、還元工程を行っている吸収塔1から出たガスを吸収工程を行っている吸収塔1に導入するための還元ガス戻しライン16とが設けられている。

【0011】また、各吸収塔1の生成ガスAの入口と、上記第1ガス導入ライン11、第2ガス導入ライン12又は再生ガス導出ライン14とを、開閉自在に接続するバルブとして、それぞれバルブ21、22、23が設けられ、また、各吸収塔1の生成ガスA1の出口と、精製ガス導出ライン13、再生循環ガス導入ライン15又は還元ガス戻しライン16とを、開閉自在に接続するバルブとして、それぞれバルブ24、25、26が各吸収塔毎に設けられている。また、各吸収塔1の中段位置のガス入口と、還元ガス戻しライン16とを、開閉自在に接続するバルブとして、バルブ27がそれぞれ設けられて

いる。これらバルブは、図示省略した制御装置によりその作動が制御され、各吸収塔で行われる工程の種類に応じて切換えられるように構成されている。なお、図1では、黒く塗り潰して図示したバルブは閉じた状態となっており、そうでないバルブは開状態にあることを示している。

【0012】なお、生成ガスAは、図示省略したガス化炉1で、例えば石炭が空気をガス化剤としてガス化されてなるガス（主成分：一酸化炭素及び水素）である。このように石炭を原料とし空気をガス化剤としてなる生成ガスAには、通常、1000～1500ppm程度のH₂S（硫黄化合物）と、100ppm程度のCOS（硫黄化合物）とが含有され、さらに、100～1500ppm程度のNH₃（窒素化合物）と、100ppm程度のHCl（塩素化合物）が含有されている。また生成ガスAは、炉出口直後においては通常1000℃～2000℃であるが、通常炉出口側に設けられたスチームヒータ（図示省略）により熱回収されて例えば350℃程度に冷却され、その圧力は例えば25～30kg/cm²程度である。また生成ガスAは、吸収塔1に導入される前に、図示省略した例えばサイクロンやポーラスフィルタなどの除塵装置に導入されて、予め粉塵が分離除去される構成となっている。

【0013】そしてこの精製部には、上記三つの吸収塔1の後流側に、熱交換器31と、二つの洗浄塔32a、32bと、場合によりスチームヒータ37が設置されている。熱交換器31では、吸収塔1から導出された生成ガスA1（温度：例えば400～430℃程度）の熱により、洗浄後のガスA3が例えば300℃～350℃程度まで加熱される構成となっている。なお、ガスA1はこの熱交換器31において逆に熱を奪われて、例えば230℃程度まで冷却される。スチームヒータ37は、例えば発電システムの蒸気サイクルから抽気した蒸気の熱により、熱交換器31の前流で洗浄後のガスA3を若干加熱する加熱器であり、必要に応じて設けられて、熱交換器31の負担を軽減するものである。

【0014】洗浄塔32a、32bは、熱交換器31で冷却された生成ガスA1を、洗浄液C1、C2に順次気液接触させるものである。これら洗浄塔は、この場合いわゆる充填式の気液接触塔であり、塔底部に貯留された水を主成分とする洗浄液C1、C2が循環ポンプ33により吸上げられて、塔上部のスプレーパイプ34から噴射され、ガスA1と気液接触しつつ充填材35を経由して流下して再び塔底部に戻って循環する構成となっている。また各洗浄塔は、この場合いわゆる向流式のものであり、塔下部から導入されたガスA1又はA2が、流下する洗浄液C1、C2に対向して塔内を上昇し、後述する如くNH₃等を除去された後、塔頂部から洗浄後のガスA2又はA3として排出されるようになっている。

【0015】ここで、前流側の洗浄塔32a（第1洗浄

塔)の洗浄液C1の一部は、この場合循環ポンプ33の吐出側から分岐する流路により抜き出され、排水C3として系外に排出されるようになっている。また、洗浄液C1、C2の各循環経路のいずれかの位置には、排水C3として或いはガス中に含まれて持ち去られる分を補う量の補給水Dと、洗浄液C1、C2のpHを後述する如く調整するための酸E(例えば、硫酸)が適宜供給可能となっている。また、各洗浄塔32a、32bの塔上部には、ガス中のミストを分離除去するミストエリミネータ36が設けられ、後流側に流出するいわゆる同伴ミストの量が低く抑えられる構成となっている。なお図1では、後流側の洗浄塔32b(第2洗浄塔)のみに酸Eを添加しているが、洗浄塔32aにも必要に応じて酸Eを添加してもよい。また図1では、洗浄塔32bからの排水C4を洗浄塔32aに導入して、全体的な排水の量の低減を図っているが、この排水C4を洗浄塔32aとは別個に排出して、洗浄塔32aと洗浄塔32bの洗浄液のpH等を全く独立に制御するようにしてもよい。

【0016】次に、石膏回収部の構成について説明する。本形態例の石膏回収部は、図2に示すように、カルシウム化合物含有スラリー(この場合石灰石スラリーK)が供給される反応器50を備えるものである。反応器50の底部には、反応器50内のスラリーを攪拌するとともに、供給されたガス(再生ガスBと後述する空気Fの混合ガス)をスラリー中に微細な気泡として効率良く吹込むロータリーアトマイザ51が設けられている。なお、このロータリーアトマイザ51の代わりに、いわゆるアーム回転式のエアスパージャを設けてもよい。また、例えば反応器50の外周に水冷用ジャケットを設け、この水冷用ジャケットの通水流量を調節することで、反応器50内のスラリーの温度を任意の範囲(例えば、 α 型半水石膏が析出する第1の温度範囲(120℃~160℃)、或いは、二水石膏が析出する第2の温度範囲(120℃以下、好ましくは100℃以下))に制御可能としてもよい。

【0017】ロータリーアトマイザ51には、前述の再生ガス導出ライン14(図1)に接続された再生ガス導入ライン61を介して、再生ガスBが供給されるようになっている。この再生ガス導入ライン61におけるロータリーアトマイザ51の前流位置には、図示省略したコンプレッサーから空気Fが供給されるようになっている。そして、反応器50の上部には、再生循環ガス導出ライン62が接続されており、反応器50に再生ガスBと空気Fとが混合されて吹き込まれて発生するガス(即ち、再生循環ガスB1)が、この再生循環ガス導出ライン62を経由して、前述の再生循環ガス導入ライン15(図1)に供給されるようになっている。なお、この再生循環ガス導出ライン62(或いは反応器50の上部)には、ミストエリミネータを設けて、反応器50から導出されるガス中のミスト(反応器50内のスラリーがミ

ト化したもの)が除去され、反応器50内に戻されるようにしてもよい。

【0018】また、反応器50には、スラリー抽出しライン63が接続され、反応器50内のスラリーがこのライン63から抽出されて固液分離機64に送られるようになっている。このスラリー抽出しライン63には、流量調整弁65が設けられ、例えば反応器50の液面高さを検出するレベルセンサ(図示省略)の出力値に基づくレベルコントローラ(図示省略)の制御により、反応器50の液面高さを所定値(例えば一定範囲)に制御するように流量調整弁65の開度が調整されるようになっている。そして、固液分離機64では、反応器50から抜き出されたスラリーが固液分離されて、その固形分(石膏H)が採取され、ろ液Jはろ液タンク66に取込まれて、ポンプ67により石灰石スラリータンク68に供給されるようになっている。ここで、固液分離機64としては、例えばベルトフィルタや遠心式のものが使用できる。

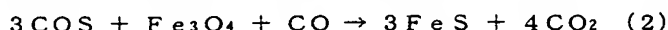
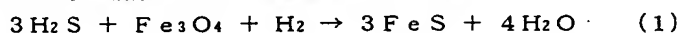
【0019】また、反応器50には、石灰石スラリーKが供給される石灰石スラリー供給ライン69が接続され、石灰石スラリータンク68内の石灰石スラリーKが、ポンプ70により供給されるようになっている。ここで、石灰石スラリータンク68は、図示省略したレベルコントローラ等の機能により、その液面レベルを略一定に保持するように、ろ液タンク66からのろ液Jや補給水Lが供給されるとともに、図示省略したサイロから、これら水分の供給量に応じた量の石灰石M(CaCO_3)の粉体が適宜供給されるもので、石灰石と水分とを混合する攪拌機(図示省略)を有する。また、ポンプ70は、例えばプランジャ式のポンプで、石灰石スラリーKを昇圧して反応器50内に圧入するものである。なお図示省略しているが、前述のろ液タンク66にも、固形分の沈積を防止するための攪拌機が通常設けられることはいうまでもない。

【0020】また、石灰石スラリー供給ライン69には、流量調整弁(図示省略)が設けられ、流量センサ(図示省略)の出力値に基づく流量コントローラ(図示省略)の制御により、石灰石スラリーKの供給量を所定値に制御するように上記流量調整弁の開度が調整されるようになっている。なおこの場合、上記流量コントローラの制御目標値は、例えば、反応器50内のスラリーのペーハー値を検出するペーハーセンサ(図示省略)の出力値に基づくペーハーコントローラ(図示省略)の出力信号により適宜変更されるようになっており、これにより、反応器50内のpH値が、後述する反応器50内における吸収反応や酸化反応が効率良く進行する最適なpH値(例えば、 $\text{pH}=5\sim6$)に維持されるように、石灰石スラリーKの供給量が制御されるようになっている。なお、この石灰石スラリーKの供給量制御は、このようなpH値に基づく制御に限られないことはいうまでもなく、他のパラメータ(例えば、再生ガスB中の亜硫酸ガス量、反応器

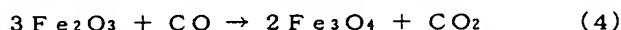
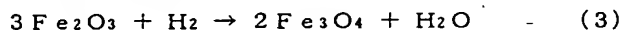
50内のスラリー中の炭酸カルシウム濃度など)に基づく制御であってもよいし、これら複数のパラメータに基づく複合制御であってもよい。

【0021】またこの場合、石膏回収部における再生ガス導入ライン61と再生循環ガス導出ライン62には、図2に示すように、四つの熱交換器41、42、43、44が設けられている。熱交換器41、43は、再生ガスBの熱により再生循環ガスB1を加熱し、同時に再生ガスBを冷却するものである。また、熱交換器42は、例えば生成ガスAの熱により再生循環ガスB1をさらに加熱するものである。なおこの場合、ガス化炉において発生した生成ガスA(又は生成ガスAの一部)が、第1ガス導入ライン11等に導入される前に、熱交換器42を経由するように構成すればよい。また熱交換器44は、反応器50の前流において、例えば工業用水などの冷却水Gにより再生ガスBをさらに冷却するものである。また、再生循環ガス導出ライン62(この場合、熱交換器41、43の間)には、再生循環ガスB1を圧送するための送風機45(ブロウ等)が設けられている。

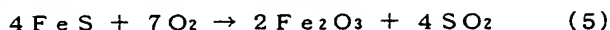
【0022】次に、以上のように構成されたガス精製装



【0024】また、精製部に導入された生成ガスAの一部は、第2ガス導入ライン12及びバルブ22を通過して、還元工程の状態にある吸収塔1(図1では中央の吸収塔1)に導入され、再生後の吸収剤2(例えば Fe_2O_3)と効果的に接触し、例えば下記式(3)、(4)の還元反応により、吸収剤を吸収能力のある状態(例えば Fe_3O_4)に変える。なお、この生成ガスAの一部は、還元工程の状態にある吸収塔1を出ると、バルブ26及び還元ガス戻しライン16、さらにはバルブ27を



【0025】また、上記吸収工程や還元工程と同時に、残りの吸収塔1(図1では右側の吸収塔1)では、硫化物となった吸収剤を焙焼する再生工程が行われる。すなわち、再生循環ガス導入ライン15及びバルブ25を通



そうして、この再生工程において発生した再生ガスBは、亜硫酸ガス(SO_2)を高濃度(例えば0.5~10%程度)に含むガスとなり、バルブ23及び再生ガス導出ライン14を通過して図2に示す石膏回収部に送られる。ここで、再生ガスBは、窒素(N_2)を主成分(例えば85~95%程度)として、亜硫酸ガス(SO_2)の他に、微量の二酸化炭素、水分及び酸素を含むガスであり、通常、圧力は例えば10~25 kg/cm^2 程度であり、また、吸収塔1の出口では通常600℃程度となり、熱交換器41、43、44(図2)などにより冷却された後でも、熱交換器44での冷却の程度によっては、数100℃程度の高温高圧ガスとして石膏回収部の

置において実施されるガス精製及び石膏回収の動作について説明する。発電システム等において、ガス化炉(図示省略)で生成されるガス化ガスは、炉出口直後において、通常1000℃~2000℃であるが、前述したように、通常炉出口側に設けられたスチームヒータ(図示省略)により熱回収されて例えば350℃程度に冷却され、さらに除塵装置(図示省略)によりダストを除去された後、生成ガスAとして、図1に示す精製部に導入される。

【0023】精製部に導入された生成ガスAは、主に第1ガス導入ライン11からバルブ21を通過して、吸収工程の状態にある吸収塔1(図1では左側の吸収塔1)に導入され、ハニカム状の吸収剤2(例えば Fe_3O_4)と効果的に接触し、例えば下記式(1)、(2)の吸収反応により硫化水素(H_2S)及び硫化カルボニル(COS)等が硫化物として吸収除去される。そして、この吸収工程後の生成ガスは、バルブ24及び精製ガス導出ライン13を経由して硫黄分除去後の生成ガスA1として排出され、熱交換器31を経由して洗浄塔32aに送られる。

通過して吸収工程の状態にある吸収塔1の中間部に導入され、前記吸収反応により硫化水素(H_2S)及び硫化カルボニル(COS)等が吸収除去され、バルブ24及び精製ガス導出ライン13を経由して硫黄分除去後の生成ガスA1の一部として排出される。ここで、この生成ガスAの一部(還元工程の状態にある吸収塔1を出たもの)は、吸収工程の状態にある吸収塔1の例えば入口に戻すようにしてもよい。

して残りの吸収塔1内に、再生循環ガスB1が導入され、この再生循環ガスB1中の酸素と吸収剤とが下記式(5)の焙焼反応を起こして、吸収剤が再生される。

反応器50に送られる。

【0026】そしてこの場合、洗浄塔32a、32bでは、本発明の洗浄工程が実行される。すなわち洗浄塔32a、32bでは、後流機器(例えば、ガス化ガス発電設備におけるガスタービン)に導入される前の生成ガスであるガスA1が、水を主成分とする洗浄液C1、C2に順次気液接触させられるため、ガスA1中に含有される溶解度の高い NH_3 (窒素化合物)や HCl (塩素化合物)は、特にpH調整等を行わなくても相当量がこれら洗浄液中に吸収され、最終的には排水C3として系外に排出される。このため、最終的に得られるガスA3は、 H_2S とともに相当量の NH_3 や HCl が吸収除去さ

れた従来にないクリーンなものとなる。また、この洗浄工程によれば、ガス中の重金属などの不純物も相当量が洗浄液中に吸収除去される。

【0027】なお、例えば石炭を原料として空気をガス化剤とするガス化の場合には、生成ガスA1中には通常HClよりもNH₃が多量に含まれているため、なんらpH調整をしなければ、洗浄液はアルカリ性を示す。洗浄液がアルカリ性になると、NH₃の吸収性能が低下する問題が生じる。この問題を解決するため本例では、各洗浄塔の洗浄液C1、C2中に硫酸等の酸Eを適宜供給してpH調整する構成としている。

【0028】但し、NH₃をより完全に吸収除去するためには、pHを例えば強酸領域まで大きく低下させるのが好ましく、この場合にはHClの吸収性能が低下する。このため、本形態例では、HClとNH₃の両者をより完全に除去すべく、2塔式の洗浄工程を採用している。すなわち、本形態例では、洗浄塔32a（第1洗浄塔）の後流側に洗浄塔32aと同様構成の洗浄塔32b（第2洗浄塔）を設置し、これら洗浄塔に生成ガスA1を順次導入して洗浄工程を2段階で行う。

【0029】そして、洗浄塔32aにおける洗浄液C1のpHを、HClの吸収に好ましい値（例えば弱酸性領域又は中性領域）に維持するとともに、洗浄塔32bにおける洗浄液C2のpHを、NH₃の吸収に好ましい比較的低い値（例えば強酸性領域又は弱酸性領域）に維持する。なお図1では、第2の洗浄塔32bのみに酸Eを添加しているが、前述したように洗浄塔32aにも必要に応じて酸Eを添加してもよい。また図1では、洗浄塔32bからの排水C4を洗浄塔32aに導入して、全体的な排水の量の低減を図っているが、前述したように、この排水C4を洗浄塔32aとは別個に排出して、洗浄塔32aと洗浄塔32bの洗浄液のpH等を全く独立に制御するようにしてもよい。

【0030】いずれにしろ本形態例によれば、洗浄塔32aでHClのほとんどが吸収され、洗浄塔32aで吸収されずに残留したNH₃は、洗浄塔32bでほぼ完全に吸収除去できる。また、HClやNH₃の含有量が別個に変化したときでも、それに応じて各洗浄塔のpHを最適値に調整し、さらに洗浄液の循環量を各洗浄塔において必要最低限に調整することで、運転コストを必要最小限に維持しつつこれら有害物をいずれもほぼ完全に吸収除去できる。なお本例の場合、発明者らの計算によれば、最終的に得られる精製後のガスA3のH₂S、HCl、NH₃の濃度は、例えばそれぞれ5ppm程度、1ppm以下、10ppm以下となる。また、精製後のガスA3の温度は、熱交換器31での加熱により、例えば前述したように300℃～350℃程度の十分な高温となる。

【0031】なお、石膏回収部に送られた再生ガスBは、再生ガス導入ライン61を経由して、供給された空

気Fと混合されて、ロータリーアトマイザ51により、反応器50のスラリー中に微細な気泡として吹込まれる。このため、吹込まれた再生ガスBは、含有していたほとんどの亜硫酸ガスを、反応器50内のスラリー中に吸収され、最終的には、亜硫酸ガスを除去された清浄なガスとなって、未反応の空気とともに、再生循環ガス導出ライン62から導出され、再生循環ガスB1として精製部に送られる。一方、再生ガスB中の亜硫酸ガスを吸収したスラリーは、吹込まれた空気中の酸素と接触して酸化され、さらには周知の中和反応を起こして石膏となる。この際、反応器50内の圧力は、再生ガスBの高圧を利用して、例えば5～25kg/cm²程度の高圧に維持して、上記吸収及び酸化反応等を少ない気体ボリュームで効率良く行うことができる。

【0032】また、反応器50内のスラリーの温度は、再生ガスBの温度、及び上記吸収及び酸化反応による発熱により、そのまま放置すれば極めて高温となるので、前述したようなジャケットへの冷却水の通水流量や、熱交換器44での熱回収量を調整することにより、少なくとも160℃以下の所望温度に制御可能となる。したがって、この温度制御の制御目標値が、二水石膏が析出する第2の温度範囲（120℃以下、好ましくは100℃以下）に設定されている場合には、上記中和反応で析出する石膏は二水石膏となる。また、前記温度制御の制御目標値が、α型半水石膏が析出する第1の温度範囲（120℃～160℃）に設定されている場合には、析出する石膏はα型半水石膏となる。

【0033】なおこの際、再生ガス導入ライン61に供給される空気Fの流量は、反応器50内のスラリーに溶け込んだ亜硫酸が酸化されて消失するのに必要な酸素量と、精製部の再生工程において必要な酸素量とを考慮した値に連続的に制御される。すなわち、本実施例の場合には、再生ガス導入ライン61に供給される空気F中の酸素は、再生循環ガスB1中に含有されて精製部に送られ、精製部の再生工程においても使用される必要があるので、例えば図示省略した精製部の制御装置から指令が送られ、再生工程に必要な酸素量に応じた空気量が上記空気Fの流量制御の制御目標値に加えられるようになっている。なお、反応器50内のスラリーに溶け込んだ亜硫酸が酸化されて消失するのに必要な酸素量は、例えば反応器50内のスラリーの酸化還元電位を検出することにより、亜硫酸濃度と酸化還元電位の相関関係に基づいて判定することができる。

【0034】また、上記中和反応により、反応器50内には、石膏（二水石膏又はα型半水石膏）と吸収剤である少量の石灰石（CaCO₃）が定常的に懸濁し、これらがスラリー拔出しライン63から抜き出される。そして、抜き出されたスラリーは、固液分離機64に導入されて固液分離されて、その固形分（石膏H）が採取され、ろ液Jはろ液タンク66に取込まれて、ポンプ67によ

り石灰石スラリタンク68に供給されて循環使用される。

【0035】以上説明したように、本形態例のガス精製方法によれば、精製後のガスA3は、硫黄化合物とともに塩素化合物や窒素化合物などが除去された従来にないクリーンなものとなる。また、硫黄分の除去工程として乾式の吸収工程を採用しているため、前述した湿式法のような多量な熱エネルギーを必要としない。このため、高い熱効率を確保しつつ、塩素化合物や窒素化合物などの微量な有害物までもが予め除去された従来にないクリーンなガス化ガスが得られる。したがって、このガス精製方法が、例えばガス化ガス複合発電設備に適用されれば、高い発電効率を実現しつつ、ガス化ガスのガスタービン前流でのクリーン化による様々な効果（ガスタービンの信頼性向上、ガスタービンの耐腐食性などの軽減、ガスタービン後流側での脱硝負荷の軽減、ガスタービン後流側で大気放出される排ガスの浄化による環境汚染防止）が奏される。

【0036】なお本形態例では、洗浄塔を吸収塔の後流側に配置して、吸収工程の後で洗浄工程を行うようにしているため、熱効率をより高く維持でき、装置を比較的簡素な構成に維持できる。というのは、吸収工程における硫黄化合物の吸収は、通常350℃以上の高温条件でなければ十分に実現できない。一方、洗浄工程前後のガス間で行う熱交換（上記形態例では、熱交換器31で行う熱交換）では、洗浄工程前の高温側のガス（上記形態例では、生成ガスA1）からの熱回収には限界がある。なぜなら、例えば石炭を原料とし空気をガス化剤とするガス化の場合、生成ガスの温度が200℃程度以下になると、ガス中の塩化水素とアンモニアが反応して塩化アンモニウム（固体）が析出し、これが熱交換器内などに付着しスケールを形成してトラブルの原因となるからである。したがって、仮に吸収工程の前に洗浄工程を行う構成であると、洗浄工程後のガス（吸収工程に導入されるガス）の温度が上記熱交換を行ったとしても吸収工程に適した高温条件に到達困難であるため、別途加熱器を設けて外部から相当量の熱エネルギーを供給して洗浄工程後のガスを吸収工程の前に加熱する必要が生じ、結局、その分熱効率が落ちるとともに、装置が複雑になる。しかし本形態例のように、吸収工程の後に洗浄工程を行う構成であると、このような問題が生じないので、その分熱効率をより高く維持できるとともに、装置を比較的簡素な構成に維持できる。

【0037】（第2形態例）次に、第2形態例を説明する。図3は、本発明のガス精製方法の第2形態例を実施するための装置における精製部の構成を示す図である。この例は、図1に示した第1形態例の装置構成に対して、図3に示す如く冷却器81と除塵手段82とを設置したものである。この場合冷却器81は、洗浄液C2の循環流路の途上に設けられ、例えば工業用水等が通水さ

れて洗浄液C2を冷却するものである。また除塵手段82は、洗浄塔32bから導出されたガスA3から熱交換器31の前流においてヒューム状のサブミクロン粒子を除去する手段で、具体的には例えばセラミックス製エレメントよりなるポーラスフィルタや、慣性衝突型の集塵機（インピンジャー）である。

【0038】そして本例では、このような装置構成により、第1の洗浄塔32aから導出されたガスA2の温度が第2の洗浄塔32bにおいて低下するように、洗浄塔32aの運転温度に対して洗浄塔32bの運転温度を低く調整する。このようにすると、熱交換器31や洗浄塔32aによるガスA1の冷却で析出した塩化アンモニウム等よりなるヒューム状のサブミクロン粒子が、洗浄塔32bにおいて凝縮水により積極的に捕集される。すなわち、洗浄塔32aから導出されたガスA2は含有する水蒸気が飽和した状態にあるため、洗浄塔32bにおいてこのガスの温度が低下すると、必ず凝縮水が発生し、これはガス中の前記サブミクロン粒子を核として凝結するので、前記サブミクロン粒子のほとんどはこの凝縮水とともに、洗浄塔32b内の洗浄液中に捕集される。

【0039】なお本例の場合には、上記洗浄塔32bにおける捕集作用によっても捕集されなかった僅かなヒューム状物質があった場合でも、洗浄塔32bの後流に設置された除塵手段82によりこれが捕集され、より高度なクリーン化が達成される。但し、要求されているヒューム状物質の除去率等によっては、除塵手段82を設けなくてもよいのはいうまでもない。

【0040】なお、本発明は上記形態例に限られず各種の態様がありうる。例えば、本発明の洗浄工程は、一塔のみの洗浄塔で行うこともできる。この場合、洗浄塔の洗浄液のpHを例えば弱酸性程度に保持すればよい。これにより、相当量のNH₃及びHClの吸収除去が可能となる。というのは、HClは強酸であるため、弱酸性領域であれば十分吸収可能であるからである。但し、NH₃をより完全に吸収除去するためには、pHを例えば強酸領域まで大きく低下させるのが好ましく、この場合にはHClの吸収性能が低下するため、HClとNH₃の両者をより完全に除去するためには、上記形態例のような2塔式の洗浄工程とするのが好ましい。

【0041】また、洗浄工程を第1洗浄塔と第2洗浄塔で2段階に行う場合、第1洗浄塔の洗浄液（例えば、図3における洗浄液C1）を冷却する冷却器を設けて、その運転温度を例えばHClの吸収に好ましい値に積極的に管理するようにしてもよい。また、吸収剤を再生するための酸素含有ガス（例えば、空気）は、上記形態例のように石膏を副生するための酸素含有ガスとともに一カ所で投入する必要は必ずしもなく、石膏の副生のためのものとは別個に、或いは複数箇所投入することもできる。また、再生ガスの処理方法として石灰石膏法による脱硫処理を採用せず、吸収塔において除去した硫黄分が

ら硫黄単体を回収する態様もあり得ることはいうまでもない。また、精製部における吸収塔として、固定床式以外のタイプ（例えば、流動床式や移動床式）を使用してもよいことはいうまでもない。また、上記形態例におけるスチームヒータ 37 のように、外部からの熱エネルギーの供給により、例えば熱交換器 31 の前流で生成ガス A3 を若干加熱する加熱器を設け、熱交換器 31 の負担を軽減する（即ち、熱回収後の生成ガス A1 の温度を高めて、熱交換器 31 内での塩化アンモニウム析出を信頼性高く防止する）ようにしてもよい。なおこの場合でも、洗浄塔を吸収塔の前流に配置して洗浄工程を吸収工程よりも先に行う場合に比較して、この加熱器において供給すべき熱エネルギーは少なくすむ。

【0042】

【発明の効果】請求項 1 記載のガス精製方法は、生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収剤で吸収除去する乾式の吸収工程と、生成ガスを洗浄液に気液接触させて、生成ガス中に含まれる少なくとも塩素化合物又は／及び窒素化合物を吸収除去する洗浄工程とを有する。このため、精製後の生成ガスは、硫黄化合物とともに塩素化合物や窒素化合物などが除去された従来にはないクリーンなものとなる。また、硫黄分の除去工程として乾式の吸収工程を採用しているため、前述した湿式法のような多量の熱エネルギーを必要としない。このため、高い熱効率を確保しつつ、塩素化合物や窒素化合物などの微量な有害物までもが予め除去された従来にはないクリーンなガス化ガスが得られる。したがって、このガス精製方法が、例えばガス化ガス複合発電設備に適用されれば、高い発電効率を実現しつつ、ガス化ガスのガスタービン前流でのクリーン化による様々な効果（ガスタービンの信頼性向上、ガスタービンの耐腐食性などの軽減、ガスタービン後流側での脱硝負荷の軽減、ガスタービン後流側で大気放出される排ガスの浄化による環境汚染防止）が奏される。

【0043】なお出願人は、アミン吸収液を使用した湿式の硫黄化合物吸収工程に、洗浄液による洗浄工程を組み合わせたガス精製方法を以前に提案しているが、本発明によれば、この方法と同程度の生成ガスのクリーン化が可能となり、しかも熱効率の点では、この方法を上回る高い性能が得られる。また、アミン吸収液を使用した湿式の硫黄化合物吸収工程では、生成ガス中に含まれる硫化カルボニル（COS）がそのまま除去できないため、予め COS 変換触媒が装填された反応器（COS コンバータ）に導入して、この COS を硫化水素に変換する必要がある。しかし、本発明の方法では、この COS もそのまま除去できる乾式の吸収工程を採用しているため、このような COS コンバータが不要であるという利点もある。

【0044】さらに、請求項 2 記載のガス精製方法は、前記洗浄工程を前記吸収工程の後に行う構成として

いるため、熱効率をより高く維持でき、装置を比較的簡素な構成に維持できる。というのは、吸収工程における硫黄化合物の吸収は、通常 350℃ 以上の高温条件でなければ十分に実現できない。一方、洗浄工程前後のガス間で行う熱交換（上記形態例では、熱交換器 31 で行う熱交換）では、洗浄工程前の高温側のガス（上記形態例では、生成ガス A1）からの熱回収には限界がある。なぜなら、例えば石炭を原料とし空気をガス化剤とするガス化の場合、生成ガスの温度が 200℃ 程度以下になると、ガス中の塩化水素とアンモニアが反応して塩化アンモニウム（固体）が析出し、これが熱交換器内などに付着しスケールを形成してトラブルの原因となるからである。したがって、仮に吸収工程の前に洗浄工程を行う構成であると、洗浄工程後のガス（吸収工程に導入されるガス）の温度が上記熱交換を行ったとしても吸収工程に適した高温条件に到達困難であるため、別途加熱器を設けて外部から比較的多くの熱エネルギーを供給して洗浄工程後のガスを吸収工程の前に加熱する必要性が生じ、結局、その分熱効率が落ちるとともに、装置が複雑になる。しかし本形態例のように、吸収工程の後に洗浄工程を行う構成であると、このような問題が生じない（又は、その程度が少ない）ので、その分熱効率をより高く維持できるとともに、装置を比較的簡素な構成に維持できる。

【0045】また、請求項 3 記載のガス精製方法は、前記洗浄工程を、生成ガスが順次導入される二つの洗浄塔において 2 段階に行い、一方の洗浄塔における洗浄液の pH を塩素化合物の吸収に好ましい値に維持するとともに、他方の洗浄塔における洗浄液の pH を窒素化合物の吸収に好ましい値に維持する。このため、一方の洗浄塔で塩素化合物のほとんどが吸収され、一方の洗浄塔で吸収されずに残留した窒素化合物は、他方の洗浄塔でほぼ完全に吸収除去できる。また、塩素化合物や窒素化合物の含有量が別個に変化したときでも、それに応じて各洗浄塔の pH を最適値に調整し、さらに洗浄液の循環量を各洗浄塔において必要最低限に調整することで、運転コストを必要最小限に維持しつつこれら有害物をいずれもほぼ完全に吸収除去できるという優れた効果が奏される。

【0046】また、請求項 4 記載のガス精製方法は、前記洗浄工程を、生成ガスが順次導入される第 1 洗浄塔と第 2 洗浄塔において 2 段階に行い、前記第 1 洗浄塔から導出されたガスの温度が前記第 2 洗浄塔において低下するように各洗浄塔の運転温度を設定する。これにより、生成ガス中のヒューム状のサブミクロン粒子が、第 2 洗浄塔において凝縮水により積極的に捕集される。すなわち、第 1 洗浄塔から導出されたガスは含有する水蒸気が飽和した状態にあるため、第 2 洗浄塔においてこのガスの温度が低下すると、必ず凝縮水が発生し、これはガス中の前記サブミクロン粒子を核として凝結するので、前

記サブミクロン粒子のほとんどはこの凝縮水とともに、第2洗浄塔で洗浄液中に捕集される。したがって、生成ガス中のヒューム状物質の濃度を従来よりも格段に低下させることができ、ヒューム状物質による前述の問題点が解消される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のガス精製方法（第1形態例）を実施する装置構成（精製部）を示す図である。

【図2】 本発明のガス精製方法（第1形態例）を実施する装置構成（石膏回収部）を示す図である。

【図3】 本発明のガス精製方法（第2形態例）を実施する装置構成（精製部）を示す図である。

【符号の説明】

1 吸収塔

2 吸収剤

3 1 熱交換器

3 2 a 洗浄塔（第1洗浄塔）

3 2 b 洗浄塔（第2洗浄塔）

8 1 冷却器

8 2 除塵手段

A, A 1 ~ A 3 生成ガス

B 再生ガス

B 1 再生循環ガス（酸素含有ガス）

10 C 1, C 2 洗浄液

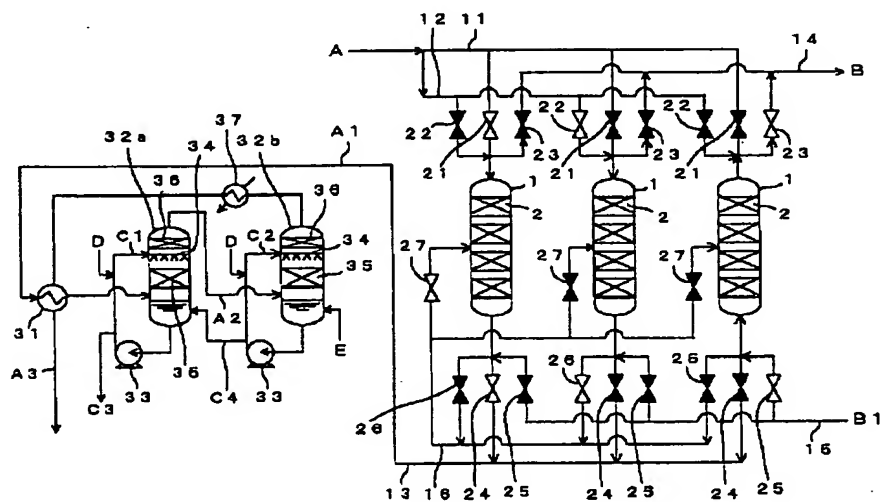
C 3 排水

D 補給水

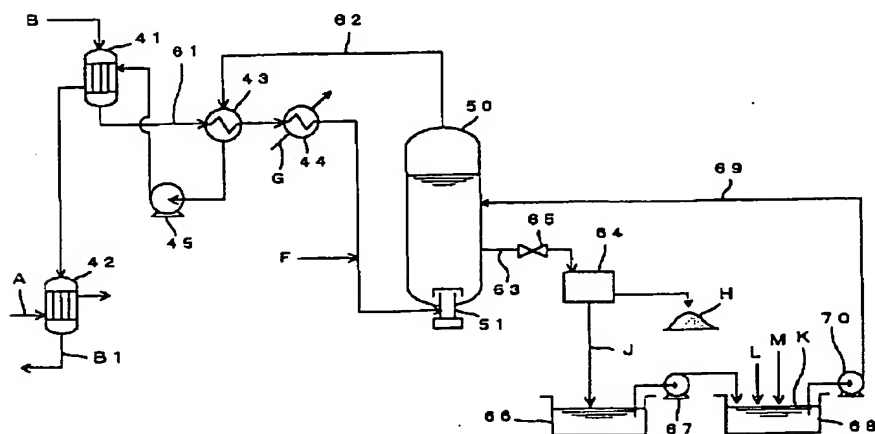
E 酸

F 空気（酸素含有ガス）

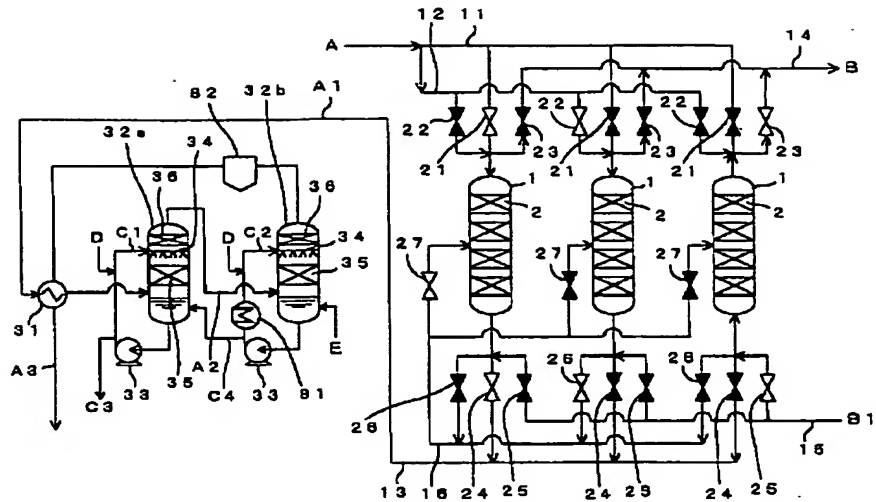
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 長安 立人
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内
(72)発明者 沖野 進
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 本城 新太郎
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内
Fターム(参考) 4H060 AA01 BB01 BB22 BB23 CC15
DD12 DD13 DD21 DD24 FF03
FF04 GG01